

Винахід стосується способу одержання катіонітів гелевого типу з високою стабільністю і чистотою.

Катіоніт можна одержувати шляхом функціоналізації зшитих полімерів стиролу, отриманих суспензійною полімеризацією.

Одна з можливостей одержувати суспензійною полімеризацією монодисперсні полімери, що придатні як вихідні матеріали для іонітів полягає в так званому способі «затравка-подача сировини» (seed/feed), відповідно до якого монодисперсний полімер («затравка») піддають набухання в мономері, і останній потім полімеризують. Так, EP 0 098 130 B1 описує одержання гелеподібних полімерів стиролу за допомогою способу «затравка-подача сировини», при якому сировину додають в умовах полімеризації до зшитого за допомогою 0,1-3мас.% дивінілбензолу полімеру-«затравки». EP 0 101 943 B1 описує спосіб «затравка-подача сировини», згідно з яким декілька добавок різних складів додають в умовах полімеризації послідовно одна за іншою до полімеру-«затравки». US 5 068 255 описує спосіб «затравка-подача сировини», відповідно до якого першу суміш мономерів полімеризують до конверсії 10-80% і потім в умовах полімеризації змішують з другою сумішшю мономерів, в основному вільною від радикального ініціатора, як подавану сировиною.

EP-A 1 000 659 описує одержання співполімерів, що містять акрилонітрил, способом «затравка-подача сировини» і їх функціоналізацію за допомогою сірчаної кислоти в катіоніт. Перевага способу згідно з EP-A 1 000 659 полягає у тому, що співполімери, які містять акрилонітрил, можна функціоналізувати без засобу, що викликає набухання. Дійсно, нітрильні групи при функціоналізації омилюються в карбоксильні групи і частково в амідні групи. Наявність амідних груп у катіоніті є не вигідним з декількох точок зору: Амідні групи не мають іонообмінної функції і тим самим знижують ємність іоніту. Амідні групи можуть вивільняти слідові кількості аміаку або амонійних сполук, що може бути не вигідним для деяких областей його використання. Виходячи з цього, поводження з акрилонітрилом унаслідок його токсичності вимагає значних технічних витрат.

Інша проблема відомих катіонітів полягає в їх не завжди достатній механічній і осмотичній стабільності. Так, при розведенні після сульфування гранули катіоніту можуть руйнуватися за рахунок виникнення осмотичних сил. Для всіх галузей застосування катіонітів справедливо те, що існуючі у формі гранул іоніти повинні зберігати свій зовнішній вигляд і не повинні частково або повністю руйнуватися у процесі використання або розпадатися на осколки. Осколки і шматочки гранул полімеру під час очищення можуть потрапити в розчини, що очищаються, і забруднювати них. Крім того, для функціонування катіоніту, використовуваного в способах колонкового очищення, дуже несприятливим є наявність ушкоджених гранул полімерів. Шматочки призводять до підвищеної втрати тиску в системі колонки і знижують, тим самим, швидкість пропускання рідини, що очищається, через колонку.

Задачею даного винаходу є створення простого способу одержання гелеподібних катіонітів з високою стабільністю і чистотою.

Під чистотою в контексті даного винаходу в першу чергу необхідно розуміти те, що катіоніти не випотівають. Випотівання відрізняється зростанням електропровідності води, обробленої на іоніті.

Було виявлено, що співполімери можуть бути отримані способом «затравка-подача сировини» при застосуванні як подаваної сировини суміші з вінілароматичної сполуки, дивінілбензолу, метилакрилату та ініціатора радикальної полімеризації, і що утворений співполімер шляхом сульфування без засобу, що викликає набухання, може переводитися в гелеподібний катіоніт з високою стабільністю і чистотою.

Предметом даного винаходу є спосіб одержання гелеобразного катіоніту з високою стабільністю і чистотою, який відрізняється тим, що

- а) готують суспензію полімеру-«затравки» у суцільній водній фазі,
- б) дають можливість полімеру-«затравці» набухнути в активованій суміші мономерів,
- в) активовану суміш мономерів полімеризують на полімері-«затравці» і
- г) співполімер, що утворився, функціоналізують шляхом сульфування у відсутності засобу, що викликає набухання,

із зазначенням того, що активована суміш мономерів складається з

- i) 71-95,95мас.% вінілароматичної сполуки,
- ii) 3-20мас.% дивінілбензолу,
- iii) 1-8мас.% метилакрилату і
- iv) 0,05-1мас.% ініціатора радикальної полімеризації.

Полімер-«затравка» є глобулярним полімером (що складається з шароподібних частинок), який побудований з вінілових мономерів та агента зшивання. Вінілові мономері - це сполуки з подвійним C=C- зв'язком у молекулі, здатній полімеризуватися за радикальним механізмом. Переважними сполуками цього типу є ароматичні мономері, такі як, наприклад, вінільні і вініліденові похідні бензолу і нафталіну, такі як, наприклад, вінілнафталін, вінілтолуол, етилстирол,  $\alpha$ -метилстирол, хлорстирол, стирол, а також неароматичні мономері, такі як, наприклад, акрилова кислота, метакрилова кислота, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-алкілові ефіри акрилової кислоти, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-алкілові ефіри метакрилової кислоти, акрилонітрил, метакрилонітрил, акриламід, метакриламід, вінілхлорид, вініліденхлорид або вінілацетат. У полімері-«затравці» міститься переважно незначна кількість неароматичних мономерів, переважно в кількості від 0,1 до 50мас.%, краще 0,5-20мас.% у розрахунку на ароматичний мономер. У більшості випадків усе-таки застосовуються тільки ароматичні мономері.

Зшивка полімеру-«затравки» ґрунтується на деякій кількості монополімеризованих сполук, що містять у молекулі дві або більш, переважно від 2 до 4, подвійних зв'язків, що полімеризуються за радикальним механізмом. Як приклади можна назвати: дивінілбензол, дивінілтолуол, тривінілбензол, дивінілнафталін, тривінілнафталін, діетилєнґлікольдивініловий естер, октадієн-1,7, гексадієн-1,5, етиленґлікольдиметакрилат, триетилєнґлікольдиметакрилат, триметилпропан-триметакрилат, алілметакрилат або метилен-N,N'-бісакриламід. Перевага надається дивінілбензолу. Частка монополімеризованих на полімері-«затравці» сполук, зокрема дивінілбензолу, складає переважно 0,5-6мас.%, більш переважно 0,8-5мас.%.

Розміри частинок полімеру-«затравки» складають 5-500мкм, переважно 20-400мкм, більш переважно 100-300мкм. Форма кривої розподілу розмірів частинок повинна відповідати формі кривої розподілу розмірів

частинок бажаного катіоніту. Для одержання монодисперсного іоніту або іоніту з розподілом розмірів частинок у вузькому діапазоні застосовують монодисперсний полімер або полімер з розподілом розмірів частинок у вузькому діапазоні. У переважному варіанті здійснення даного винаходу використовують монодисперсний полімер-«затравку». Монодисперсність у контексті даного винаходу означає, що співвідношення 90% величини і 10% величини кривої розподілу об'ємів становить менше 2, переважно менше 1,5, ще переважніше - менше 1,25.

В іншому особливому варіанті здійснення даного винаходу полімер-«затравка» є мікрокапсульованим.

Для мікрокапсульовання можуть бути використані усі відомі для цих цілей матеріали, зокрема поліестери, натуральні і синтетичні поліаміди, поліуретани, полісечовини. Як натуральний поліамід особливо придатним є желатин. Він знаходить застосування, зокрема, як коацерват або комплексний коацерват. Під желатиністими комплексними коацерватами в контексті даного винаходу варто розуміти, насамперед, комбінацію желатину і синтетичних поліелектролітів. Придатними синтетичними поліелектролітами є співполімери з уведеними мономерними ланками, наприклад, малеїнової, акрилової, метакрилової кислот, акриламиду та метакриламиду. Желатиністкі капсули можуть стверджуватися звичайними отверджувачами, такими, як наприклад, формальдегід або глутаровий альдегід. Одержання глобулярних полімерів, придатних як полімер-«затравка», докладно описується, наприклад, в ЕР 0 046 536 В1. Перевага надається мікрокапсульованню за допомогою желатиністкого коацервату.

Полімер-«затравка» суспендується у водній фазі, причому величини співвідношення полімеру до води можуть лежати в інтервалі між 2:1 і 1:20. Переважно між 1:2 і 1:10. Використання допоміжного засобу, наприклад, поверхнево-активної речовини або захисного колоїду не є необхідним. Суспендування може відбуватися, наприклад, за допомогою звичайної мішалки, причому застосовують швидкості перемішування від низьких до середніх. Для лабораторних реакторів об'ємом 4л застосовують, наприклад, швидкість обертання мішалки 80-300об/хв.

Можна одержувати полімер-«затравку» також з використанням технології суспензійної полімеризації, і отриману при цьому суспензію без наступної обробки застосовувати для способу відповідно до даного винаходу.

До суспендованого полімеру-«затравки» додають активовану суміш мономерів, що складається з вінілароматичної сполуки, дивінілбензолу і метилакрилату, причому полімер-«затравка» набухає в суміші мономерів. «Активований» у рамках даного винаходу означає те, що суміш мономерів містить ініціатор радикальної полімеризації. Додавку суміші мономерів можна здійснювати як при низькій температурі, наприклад, при кімнатній температурі, так і при підвищеній температурі, при якій застосовуваний ініціатор радикальної полімеризації є активним. Швидкість додавання при низькій температурі не є визначальною. При підвищеній температурі суміш мономерів дозують протягом часу від 0,5 до 10 годин. Під час додавання можна варіювати швидкість додавання і/або склад суміші мономерів.

Вінілароматична сполука в рамках даного винаходу означає ароматичну сполуку, здатну полімеризуватися за радикальним механізмом. Як приклади можна назвати стирол, вінілнафталін, вінілтолуол, етилстирол,  $\alpha$ -метилстирол і хлорстирол. Перевага надається стиролу.

Частка вінілароматичної сполуки в суміші мономерів складає 71-95,95мас.%, переважно 79,2-92,9мас.%.

Частка дивінілбензолу в мономерній суміші складає 3-20мас.%, переважно 5-14мас.% у розрахунку на суміш мономерів.

Метилакрилат використовують у кількості від 1 до 8мас.%, переважно 2-6мас.% у розрахунку на суміш мономерів.

Придатними ініціаторами радикальної полімеризації для способу відповідно до даного винаходу є азосполуки, такі як, наприклад, 2,2'-азобіс(ізобутиронітрил) або 2,2'-азобіс(2-метилізобутиронітрил) або пероксидні сполуки, такі як дибензоїлпероксид, дилаурилпероксид, біс(п-хлорбензоїлпероксид), дициклогексилпероксидкарбонат, трет-бутилпероктоат, 2,5-біс(2-етилгексаноїлперокси)-2,5-диметилгексан або трет-амілперокси-2-етилгексан. Звичайно, можливо, й у багатьох випадках бажано, використовувати суміші різних ініціаторів радикальної полімеризації, наприклад, ініціатори з різними температурами розкладання. У загальному випадку ініціатори радикальної полімеризації застосовують в кількості від 0,05 до 1мас.%, переважно від 0,1 до 0,8мас.% у розрахунку на суміш мономерів.

Співвідношення кількості полімеру-«затравки» до кількості доданої суміші мономерів (співвідношення «затравка»:добавка) у загальному випадку складає від 1:0,5 до 1:12, переважно від 1:1 до 1:8, ще переважніше від 1:1,5 до 1:6. Додана суміш викликає набухання полімеру-«затравки». Максимальні кількості суміші мономерів, названі як «сировина», які повністю поглинаються полімером-«затравкою», значною мірою залежать від вмісту агента зшивання у полімері-«затравці». При заданій величині частинок полімеру-«затравки» за допомогою співвідношення «затравка»:добавка можна регулювати розмір частинок, утвореного співполімеру або іоніту.

Полімеризація набухлого полімеру-«затравки» у співполімер відбувається в присутності одного або декількох захисних колоїдів і, у разі потреби, буферної системи. Як захисні колоїди відповідно до даного винаходу придатними є натуральні або синтетичні водорозчинні полімери, такі як, наприклад, желатин, крохмаль, полівініловий спирт, полівінілпіролідон, поліакрилова кислота, поліметакрилова кислота або співполімери з (мет)акрилової кислоти або естерів (мет)акрилової кислоти. Особливо придатні також похідні целюлози, зокрема естери та етери целюлози, такі як карбоксиметилцелюлоза або гідроксиметилцелюлоза. Перевага як захисному колоїду надається похідним целюлози. Застосовувані кількості захисного колоїду в загальному випадку складають 0,05-1мас.% у розрахунку на водну фазу, переважно 0,1-0,5мас.%.

У спеціальному варіанті здійснення даного винаходу полімеризацію здійснюють в присутності буферної системи. Переважними є буферні системи, що встановлюють величину рН водної фази після початку полімеризації на значенні між 14 і 6, переважно між 13 і 9. За цих умов захисні колоїди з карбоксильними групами повністю або частково існують у вигляді солей. Це дуже позитивно впливає на дію захисного колоїду. Особливо переважні буферні системи згідно з даним винаходом містять солі фосфорної і борної кислот.

До водної фази, у разі потреби, можна додавати інгібітор. Як інгібітори в рамках даного винаходу можуть використовуватися як неорганічні, так і органічні речовини. Прикладами неорганічних інгібіторів є сполуки азоту, такі як гідроксиламін, гідразин, нітрит натрію або нітрит калію. Прикладами органічних інгібіторів є фенольні сполуки, такі як гідрохінон, "монометилловий ефір гідрохінону, резорцин, пірокатехін, трет-бутилпірокатехін, продукти конденсації фенолів з альдегідами. Іншими органічними інгібіторами є азотмісткі сполуки, такі як, наприклад, діетилгідроксиламін або ізопропілгідроксиламін. Концентрація інгібітору складає 5-1000, переважно 10-500, ще переважніше 20-250 мільйонних часток у розрахунку на водну фазу.

Співвідношення органічної фази до водної фази при полімеризації набухлого полімеру-«затравки» складає від 1:0,6 до 1:10, переважно від 1:1 до 1:6.

Температура при полімеризації набухлого полімеру-«затравки» знаходиться у відповідності з температурою розкладання застосовуваного ініціатора. У загальному випадку вона лежить у межах між 50 і 150°C, переважно 60-130°C. Полімеризацію продовжують від однієї години до декількох годин. Виправдало себе на практиці використання температурної програми, за якою полімеризацію починають при низькій температурі, наприклад, при 60°C, і зі зростанням конверсії при полімеризації температуру реакції підвищують. У такий спосіб можна, наприклад, добре виконати вимоги, що стосуються надійності ходу реакції і високої конверсії при полімеризації. Спосіб відповідно до винаходу переважно здійснюють в установці з керування виробничими процесами.

Після полімеризації співполімер можна виділяти звичайними методами, наприклад, фільтруванням або декантацією, і, у разі потреби, після одного або декількох промивань, висушуванням і - якщо це було необхідно - просіюванням.

Перетворення співполімерів у катіоніт відбувається шляхом сульфування. Придатними агентами сульфування є сірчана кислота, триоксид сірки і хлорсульфонова кислота. Перевага надається сірчаній кислоті з концентрацією від 90 до 100%, особливо з концентрацією 92-98%. Температура при сульфуванні в загальному випадку лежить в інтервалі від 50 до 200°C, краще від 90 до 150°C. Було виявлено, що співполімери відповідно до винаходу можна сульфувати без додавання засобів, що викликають набухання (таких як, наприклад, хлорбензол, дихлорпропан або дихлоретан), і одержувати при цьому гомогенні продукти сульфування.

При сульфуванні реакційну суміш перемішують. При цьому використовують різні типи мішалок, такі як лопатеві, анкерні, рамні або турбінні мішалки.

В окремому варіанті здійснення даного винаходу сульфування відбувається за так званим «напівперіодичним методом». Згідно з цим способом співполімер дозують у підігріту сірчану кислоту. При цьому особливо вигідно здійснювати дозування співполімера порціями.

Після сульфування реакційну суміш, що складається з продукту сульфування та залишкової кількості сірчаної кислоти, охолоджують до кімнатної температури і розбавляють спочатку сірчаною кислотою зі зменшеною концентрацією, а потім водою.

За бажанням отриманий відповідно до даного винаходу катіоніт у Н-формі можна обробити для очищення деіонізованою водою при температурі 70-145°C, краще 105-130°C.

Тому даний винахід стосується також монодисперсних гелеподібних катіонітів, отриманих шляхом

- a) утворення суспензії полімеру-«затравки» у суцільній водній фазі,
- б) набухання полімеру-«затравки» в активованій суміші мономерів,
- в) полімеризації суміші мономерів на полімері-«затравці»,
- г) функціоналізації утворюваного співполімеру сульфуванням у відсутності засобу, що викликає набухання із зазначенням того, що активована суміш мономерів складається з
  - i) 71-95,95мас.% вінілароматичної сполуки,
  - ii) 3-20мас.% дивінілбензолу,
  - iii) 1-6мас.% метилакрилату і
  - iv) 0,05-1мас.% ініціатора радикальної полімеризації.

Для багатьох галузей застосування більш сприятливим є переведення отриманого відповідно до даного винаходу катіоніту з водневої форми в натрієву форму. Це перетворення здійснюють, наприклад, за допомогою розчину натрієвого лугу з концентрацією 10-60%, переважно 40-50%.

Після перезарядження катіоніти можна обробити для наступного очищення деіонізованою водою або водними розчинами солей, наприклад, розчинами хлориду натрію або сульфату натрію. При цьому було виявлено, що особливо ефективною є обробка при 70-150°C, переважно при 120-135°C, і що вона не викликає зменшення ємності катіоніту.

Отримані за способом відповідно до даного винаходу катіоніти відрізняються особливо високою стабільністю і чистотою. Навіть при тривалому використанні і багаторазовій регенерації вони не мають дефектів на кульках іоніту і не піддаються випотіванню (вилужуванню) іоніту.

Для катіонітів відповідно до даного винаходу внаслідок їх високої чистоти та незначного випотівання, заснованого на цьому, має велику кількість різних областей застосування. Так, вони можуть, наприклад, застосовуватися для підготовки питної води, готування надчистої води (необхідної у виробництві мікрочіпів для комп'ютерної промисловості), для хроматографічного розділення цукрів, зокрема, глюкози і фруктози, або як каталізатори різних хімічних реакцій (таких як, наприклад, одержання бісфенолу-А з фенолу й ацетону). Для більшості з цих областей застосування бажаним є те, щоб катіоніти виконували призначені для них задачі, не віддаючи в навколишнє середовище забруднень, що можуть мати походження з процесу їх одержання або під час їх застосування внаслідок деструкції полімеру. Наявність забруднень у воді, що витікає з катіоніту, робить, тим чином, помітним те, що електропровідність і/або вміст органічного вуглецю (величина TOC) у воді підвищена/підвищені.

Тому даний винахід стосується також способу одержання мікрочіпів, способу синтезу бісфенолу-А, готування надчистої води або розділення цукрів, зокрема глюкози і фруктози, який відрізняється тим, що в цих процесах застосовують катіоніти відповідно до даного винаходу.

## Приклади

### Методи дослідження

Визначення стабільності катіоніту шляхом обробки лугом

У 50мл 45%-ного розчину натрієвого луку при кімнатній температурі вносять 2мл сульфованого співполімеру в Н-форме. Залишають суспензію на ніч. Потім відбирають пробу. Під мікроскопом розглядають 100 гранул. У такий спосіб визначають частку відмінних неушкоджених гранул.

Визначення електропровідності елюата катіоніту

У підтримувану при температурі 70°C скляну колонку довжиною 60мл і діаметром 2см засипають 100мл висушеного на нутчі катіоніту в Н-форме. Через колонку зверху вниз пропускають 480мл деіонізованої води зі швидкістю протікання 20мл/год. (0,2 насипного об'єму катіоніту за годину). Електропровідність рідини, що витікає знизу з колонки, визначають після протікання 200мл (відповідає двом насипним об'ємам катіоніту) і після протікання 400мл (відповідає чотирьом насипним об'ємам катіоніту) і вимірюють в мКС на см.

Приклад 1 (відповідно до винаходу)

(1а) Одержання полімеру-«затравки»

У скляний реактор об'ємом 4л наливають 1960мл деіонізованої води. Туди ж додають 630г мікрокапсульованої суміші з 1,0мас.% дивінілбензолу, 0,6мас.% етилстиролу (використаних у вигляді наявної у продажу суміші дивінілбензолу і етилстиролу з вмістом дивінілбензолу 63%), 0,5мас.% трет-бутилперокси-2-етилгексаноату і 97,9мас.% стиरोлу, причому мікрокапсули складаються з отвердженого формальдегідом комплексного коацервату желатину і співполімера акриламід/акрилової кислоти. Середній розмір частинок складає 231мкм. Суміш змішують з розчином 2,4г желатини, 4г гідрофосфата натрію у вигляді додекагідрату і 100мг резорцину в 80мл деіонізованої води, повільно перемішують і, продовжуючи перемішування, полімеризують при 75°C протягом 10 годин. Потім остаточно полімеризується за рахунок підвищення температури до 95°C. Осад промивають на ситі 32мкм і висушують. Одержують 605г глобулярного, мікрокапсульованого гранульного полімеру з гладкою поверхнею. Гранули полімеру виявилися оптично прозорими; середній розмір часток складає 220мкм.

(1б) Одержання співполімеру

У скляний реактор об'ємом 4л вносять 279,1г полімеру-«затравки» з етапу (1а) і водний розчин, що складається з 1100г деіонізованої води, 3,6г борної кислоти і 1г гідроксиду натрію, і встановлюють швидкість перемішування на рівні 220об./хв. Протягом 30 хвилин додають суміш з 775,3г стиरोлу, 60,0г метилакрилату, 85,9г дивінілбензолу (80,6%-ного за вагою), 3,3г трет-бутилперокси-2-етилгексаноату і 2,3г трет-бутилпероксибензоату. Суміш перемішують протягом 60 хвилин при кімнатній температурі, причому газовий простір продувають азотом. Після чого додають розчин 2,4г метилгідроксиетилцелюлози в 120г деіонізованої води. Реакційну суміш підігрівують до 63°C і витримують при цій температурі 11 годин, потім її переносять в автоклав і нагрівають протягом 3 годин при 130°C. Після охолодження осад ретельно промивають деіонізованою водою на ситі 40мкм і сушать у сушильній шафі протягом 18 годин при 80°C. Одержують 1156г глобулярного співполімеру з розміром частинок 420мкм.

(1в) Одержання катіоніту

У чотиригорлову колбу об'ємом 2л наливають 1800мл 97,32%-ної (ваг.) сірчаної кислоти і нагрівають до 100°C. На протязі 4-х годин при перемішуванні в неї десятьма порціями вносять 400г сухого співполімеру з етапу (1б). Потім наступні 4 години суміш перемішують при 100°C. Після охолодження суспензію переносять на скляну колонку.

Зверху через колонку фільтрують сірчану кислоту з поступово зменшуваною концентрацією, починаючи з 90%-ної (ваг.), наприкінці - чисту воду. Одержують 1980мл катіоніту в Н-формі.

Тест на стабільність/ обробка лугом. Частка кульок відмінного зовнішнього вигляду	99/100
Електропровідність в елюаті після пропущення рідини, що дорівнює за об'ємом 2 або 4 насипним об'ємам іоніту, мКС/см	94/62

(1г) Перезарядження катіоніту

Для переведення катіоніту з Н-форми в натрієву форму 1700мл сульфованого продукту з етапу (1в) і 850мл високоякісної води при кімнатній температурі вносять в скляний реактор об'ємом 4л. Суспензію нагрівають до 80°C і протягом 30 хвилин змішують з 480г 45%-ного (ваг.) водного розчину натрієвого луку. Потім протягом наступних 15 хвилин перемішують при 80°C. Після охолодження продукт промивають деіонізованою водою. Одержують 1577мл катіоніту в Na-формі.

Приклад 2 (відповідно до винаходу)

(2б) Одержання співполімеру

У скляний реактор об'ємом 4л вносять 279,1г полімеру-«затравки» з етапу (1а) і водний розчин, який містить 1100г деіонізованої води, 3,6г борної кислоти і 1г гідроксиду натрію і швидкість перемішування встановлюють на рівні 220об./хв. Протягом 30 хвилин додають суміш з 745,5г стиरोлу, 60,0г метилакрилату, 115,7г дивінілбензолу (80,6%-ного, ваг.), 3,3г трет-бутилперокси-2-етилгексаноату і 2,3г трет-бутилпероксибензоату. Суміш перемішують протягом 60 хвилин при кімнатній температурі, причому газовий простір продувають азотом. Після чого додають розчин 2,4г метилгідроксиетилцелюлози в 120г деіонізованої води. Реакційну суміш підігрівують до 63°C і витримують при цій температурі 11 годин, потім її переносять в автоклав і нагрівають протягом 3 годин при 130°C. Після охолодження осад ретельно промивають деіонізованою водою на ситі 40мкм і сушать у сушильній шафі протягом 18 годин при 80°C. Одержують 1186г глобулярного співполімеру з розміром частинок 420мкм.

(2в) Одержання катіоніту

У чотиригорлову колбу об'ємом 2л вносять 1800мл 97,5%-ної (ваг.) сірчаної кислоти і нагрівають до 100°C.

Протягом 4-х годин в неї десятима порціями вносять при перемішуванні 400г сухого співполімеру з етапу (2б). Потім наступні 4 години суміш перемішують при 100°C. Після охолодження суспензію переносять на скляну колонку. Зверху через колонку фільтрують сірчану кислоту з поступово зменшуваною концентрацією, починаючи з 90%-ної (ваг), наприкінці - чисту воду. Одержують 1715мл катіоніту в Н-формі.

Тест на стабільність/ обробка лугом Частка кульок відмінного зовнішнього вигляду	98/100
Електропровідність в елюаті після пропущення рідини, що дорівнює за об'ємом 2 або 4 насипним об'ємам іоніту, мкСсм	94/64

Приклад 3 (відповідно до винаходу)

(3б) Одержання співполімеру

У скляний реактор об'ємом 4л вносять 279,1г полімеру-«затравки» з етапу (1а) і водний розчин, який містить 1100г деіонізованої води, 3,6г борної кислоти і 1г гідроксиду натрію і швидкість перемішування встановлюють на рівні 220об./хв. Протягом 30 хвилин додають суміш з 772,4г стиролу, 48,0г метилакрилату, 100,8г дивінілбензолу (80,6%-ного, ваг.), 3,3г трет-бутилперокси-2-етилгексаноату і 2,3г трет-бутилпероксибензоату. Суміш перемішують протягом 60 хвилин при кімнатній температурі, причому газовий простір продувають азотом. Після чого додають розчин 2,4г метилгідроксиетилцелюлози в 120г деіонізованої води. Реакційну суміш підігрівують до 63°C і витримують при цій температурі 11 годин, потім її переносять в автоклав і нагрівають протягом 3 годин при 130°C. Після охолодження осад ретельно промивають деіонізованою водою на ситі 40мкм і сушать у сушильній шафі 18 годин при 80°C. Одержують 1186г глобулярного співполімеру з розміром часток 420мкм.

(3в) Одержання катіоніту

У чотиригорлову колбу об'ємом 2л вносять 1800мл 97,5%-ної (ваг.) сірчаної кислоти і нагрівають до 100°C. Протягом 4 годин при перемішуванні в неї десятима порціями вносять 400г сухого співполімеру з етапу (3б). Потім наступні 4 години суміш перемішують при 100°C. Після охолодження суспензію переносять на скляну колонку. Зверху через колонку фільтрують сірчану кислоту з поступово зменшуваною концентрацією, починаючи з 90%-ної (ваг.), наприкінці - чисту воду. Одержують 1815мл катіоніту у Н-формі.

Тест на стабільність/ обробка лугом Частка кульок відмінного зовнішнього вигляду	98/100
Електропровідність в елюаті після пропущення рідини, що дорівнює за об'ємом 2 або 4 насипним об'ємам іоніту, мкС/см	95/54

Приклад 4 (відповідно до винаходу)

(а) Одержання полімеру-«затравки»

У скляний реактор об'ємом 4л вносять суміш з 1989,6г деіонізованої води, 1,9 метилгідроксиетилцелюлози і 8,5г гідрофосфату натрію у формі додекагідрату. Туди при перемішуванні зі швидкістю 300об./хв. при кімнатній температурі протягом 30 хвилин дозують суміш з 712,8г стиролу, 37,2г дивінілбензолу (80,6%-ного, ваг.) і 5,55г дибензоїлпероксиду (75%-ного, ваг.). Полімеризують при 66°C протягом 6 годин, причому протягом 15 хвилин періоду нагрівання газовий простір продувають азотом, і потім остаточно полімеризують при 95°C. Після чого олоджують.

(б) Одержання співполімеру

У перемішуваний зі швидкістю 220об./хв. полімер-«затравку» з етапу (4а) дозують при кімнатній температурі суміш мономерів, яка складається з 511,4г стиролу, 75г метилакрилату, 163,6г дивінілбензолу (55%-ного, ваг.) і 6,0г дибензоїлпероксиду (75%-ного, ваг.).

Потім суміш нагрівають до 50°C, причому протягом 15 хвилин періоду нагрівання газовий простір продувають азотом, і потім протягом 2 годин перемішують при 50°C. Потім додають диспергатор, що складається з 497,4г деіонізованої води, 0,48г метилгідроксиетилцелюлози, 2,13г гідрофосфату натрію у формі додекагідрату і 0,25г резорцину. Через одну годину витримування при 50°C, здійснюють полімеризацію протягом 6 годин при 66°C і остаточно полімеризують при 95°C протягом 4 годин. Після охолодження вміст ретельно промивають деіонізованою водою на ситі 315мкм і сушать в сушильній шафі протягом ночі. Вихід глобулярного співполімеру в очікуваному діапазоні розмірів часток 315-630мкм складав 1189,1г.

(в) Одержання катіоніту

У плоскодонну посудину зі шліфом об'ємом 500мл вносять 91,6г сірчаної кислоти із вмістом 78% (за вагою)  $H_2SO_4$ . Додають 50г сухого співполімеру з етапу (4б) при 80°C при перемішуванні. Потім додають ще 274,8г сірчаної кислоти (100%-ної, ваг.). Протягом години нагрівають до 110°C і цю температуру підтримують протягом 3 годин. Потім протягом години нагрівають до 140°C і наступні 4 години суміш перемішують при 140°C. Після охолодження до 30°C кислоту відокремлюють через колонку з пористим скляним фільтром. Через колонку пропускають сірчану кислоту з поступово зменшуваною концентрацією, об'ємом, приблизно рівним двом насипним об'ємам співполімеру, і потім деіонізовану воду. Одержують 220мл катіоніту в Н-формі у вигляді круглих чорних гранул.

Тест на стабільність/обробка лугом Частка кульок відмінного зовнішнього вигляду	98/98
Електропровідність в елюаті після пропущення рідини, що дорівнює за об'ємом 2 або 4 насипним об'ємам іоніту, мкС/см	88/66

(4г) Перезарядження катіоніту

162мл катіоніту в Н-формі переносять у колонку з пористим скляним фільтром. Швидко прикапують через нього 600г розчину натрієвого лугу (4%-ного, ваг.). Потім, спочатку повільно, потім швидше пропускають через колонку деіонізовану воду. Потім знову промивають деіонізованою водою знизу, так що частка дрібних фракцій сортується. Вихід катіоніту в натрієвій формі складає 150мл.